

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02056956 A**

(43) Date of publication of application: **26.02.90**

(51) Int. Cl.

**H01L 23/29**  
**C08F 20/20**  
**C08F299/00**  
**C08F299/02**  
**H01B 3/44**  
**H01L 23/31**  
**// C09D 4/02**  
**H01C 1/02**  
**H01C 17/02**  
**H01G 1/02**

(21) Application number: **63207933**

(22) Date of filing: **22.08.88**

(71) Applicant: **MITSUI PETROCHEM IND LTD**

(72) Inventor: **GANAI KAKUTARO**  
**KAWAMURA YOSHIKI**  
**TOMOSHIGE TORU**

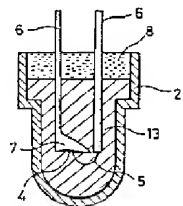
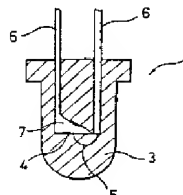
(54) **ELECTRONIC PART, SEALING MEDIUM FOR  
ELECTRONIC PART AND SEALING METHOD**

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve weatherability, chemical resistance, etc., by sealing an electronic element by the polymer of a polymerizable liquefied substance containing the single substance or mixture of the monomer or oligomer of a di(metha)acrylic group compound as an essential ingredient.

CONSTITUTION: In a light-emitting or light-receiving device 1, a light-emitting element or a photo-detector 4 such as a diode is sealed by the polymer 3 of a polymerizable liquefied substance including a monomer or an oligomer or these mixture comprising a di(metha)acrylic group compound as an essential ingredient. Lead frames 6, 6 are formed projected from the polymer 3 to the top face of the polymer 3, and the lower sections of the lead frames 6, a section 7 for die bonding and a bonding wire 5 are sealed into the polymer 3. Accordingly, optical quality such as weatherability chemical resistance, hardness transparency, etc., is improved.



## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-56956

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)2月26日

H 01 L 23/29  
C 08 F 20/20

MMV

8620-4J  
6412-5F

H 01 L 23/30

R※

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

⑭発明の名称 電子部品、電子部品用封止剤および封止方法

⑰特 願 昭63-207933

⑱出 願 昭63(1988)8月22日

⑲発 明 者 賀 内 覚 太 郎 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社  
内⑲発 明 者 河 村 義 昭 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社  
内⑲発 明 者 友 重 徹 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社  
内⑲出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
会社⑲代 理 人 弁理士 渡 辺 望 稔 外1名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子部品、電子部品用封止剤および封止  
方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 電子素子が、ジ(メタ)アクリル系化合物のモノマーまたはオリゴマーの単独または混合物を必須成分として含む重合可能な液状物の重合体で封止されてなることを特徴とする電子部品。

(2) ジ(メタ)アクリル系化合物のモノマーまたはオリゴマーの単独または混合物を含有することを特徴とする電子部品用封止剤。

(3) 電子素子を設置したモールド中に、請求項2に記載の封止剤を入れ、前記封止剤を重合することを特徴とする電子部品の封止方法。

(4) 電子素子を設置したモールド中に、請求項2に記載の封止剤を入れ、

前記封止剤上に、前記封止剤との溶解性が小さく、かつ前記封止剤より小さな密度を有する液状物を存在させて、前記封止剤を重合することを特徴とする電子部品の封止方法。

(5) 電子素子を設置したモールド中に、請求項2に記載の封止剤を入れ、

前記封止剤の表面を、酸素濃度1%以下の不活性ガス雰囲気と接触させて、前記封止剤を重合することを特徴とする電子部品の封止方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、LED、レーザーダイオード、フォトセンサー等の発光または受光装置(部品)、IC、LSI等の電子部品(装置)に関し、特に、塩素混入による障害がなく、耐候性、耐薬品性、硬度および光学特性の優れた封止剤とその封止方法およびこれを用いた上記特性の優れた電子部品に関する。

### ＜従来技術とその問題点＞

従来、LED、レーザーダイオード、フォトセンサー等の電子部品の製造では、発光ダイオード等の封止は、エポキシ樹脂の注型重合で行われている。

しかしエポキシ樹脂による封止方法には、以下の欠点がある。

① エポキシ樹脂は、耐候性が劣るため、屋外等で使用されると、発光素子では、光パワーが経時的に大きく低下し、受光素子では、受光感度が経時的に低下するため、屋外用途での使用が大幅に制限される。

② エポキシ樹脂の硬化時間が5～20時間と長く、発光または受光装置の生産性が悪い。

③ エポキシ樹脂のモールドからの離型性が悪く、発光または受光装置の生産性が低い。

また、離型性を高めるため、離型剤を用いると、エポキシ樹脂封止体表面に付着した離型剤の除去作業が生産工程上重要な問題となる。

また、従来、IC、LSI等の電子部品の製造において、IC素子等の封止は、エポキシ樹脂等での樹脂封止が行なわれている。

一般にエポキシ樹脂は、耐薬品性、電気的性質、機械的性質、接着性に優れ、電子、電気材料分野の封止剤として広く用いられているが、原料として、エピクロルヒドリン等の塩化物を用いるので、樹脂中に、塩化物、遊離塩素、加水分解性塩素等が残存する。

このような塩素を含有する樹脂を封止剤に用いると、使用条件によっては多量のクロルイオンを遊離して電子部品の信頼性を低下させる恐れがあるのみならず、樹脂の硬化時間を大巾に長くしその作業性を悪くする。

このため、特開昭58-134112号では、エポキシ樹脂をメチルエチルケトン/イソブチルケトン混合溶媒中で過剰のアルカリ化合物と処理して、樹脂中の加水分解性塩素を低減する方法が用いられているが、アルカリ化合物がケトン類の触媒として作用し高沸点縮合物が製品樹脂中に残存したり、微細な重合物（ゲル

マーの単独または混合物を必須成分として含む重合可能な液状物の重合体で封止されてなることを特徴とする電子部品を提供する。

本発明の第2の態様は、ジ（メタ）アクリル系化合物のモノマーまたはオリゴマーの単独または混合物を含有することを特徴とする電子部品用封止剤を提供する。

本発明の第3の態様は、電子素子を設置したモールド中に、上記記載の封止剤を入れ、前記封止剤を重合することを特徴とする電子部品の封止方法を提供する。

本発明の第4の態様は、電子素子を設置したモールド中に、上記記載の封止剤を入れ、前記封止剤上に、前記封止剤との溶解性が小さく、かつ前記封止剤より小さな密度を有する液状物を存在させて、前記封止剤を重合することを特徴とする電子部品の封止方法を提供する。

本発明の第5の態様は、電子素子を設置したモールド中に、上記記載の封止剤を入れ、

本発明の目的は、従来技術における問題点を解決し、耐候性、耐薬品性、硬度、光学特性の優れた発光または受光装置をはじめとし、塩素混入による障害がなく、耐薬品性、硬度の優れた電子部品を提供しようとする。

本発明の他の目的は、上記特性を有する電子部品を製造するための適切な封止方法を提供しようとする。

### ＜課題を解決するための手段＞

本発明の第1の態様は、電子素子が、ジ（メタ）アクリル系化合物のモノマーまたはオリゴ

前記封止剤の表面を、酸素濃度1%以下の不活性ガス雰囲気と接触させて、前記封止剤を重合することを特徴とする電子部品の封止方法を提供する。

なお、シ(メタ)アクリル系化合物を必須成分として含むモノマーまたはオリゴマーまたはこれらの混合物とは、モノマー単独、オリゴマー単独、モノマーとオリゴマーとの混合物、モノマー2種以上の混合物、オリゴマー2種以上の混合物およびモノマー1種または2種以上とオリゴマー1種または2種以上の混合物を含むものである。

また、重合体とは、単独重合体であっても、共重合体であってもよい。

#### <発明の構成>

以下に、図面に示す好適実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

本発明において電子素子としては発光ダイオードあるいは紫外線発光ダイオードなどの発

光など)4等の発光または受光素子4が、特定の重合体3で封止されるものであればいかなるものでもよく、形状等は特に限定されない。

一般には、重合体3の上面に、重合体3から突出して、リードフレーム6、6が設けられ、一方のリードフレーム6は、発光または受光素子4が固定されたダイボンディング7と接続し、他方のリードフレーム6は、金線等のボンディングワイヤ5と接続し、ボンディングワイヤ5は発光・受光素子4と接続される。

また、リードフレーム6の下部、ダイボンディング用7およびボンディングワイヤ5が重合体3中に封止される。

本発明が適用される発光装置または受光装置の用途例としては、LED、レーザーダイオード、フォトセンサー、フォトダイオード、エレクトロルミネッセンス等の発光装置、またはフォトダイオード等の受光装置などを挙げることができる。

本発明の受光装置等の電子部品は、特定の重

光及び受光素子等があげられ、またIC素子、LSI素子、半導体素子(ベレット)、半導体抵抗素子、トランジスタ、ダイオードが挙げられる。

また、本発明において電子部品とは発光部品および受光部品等、IC部品、LSI部品、トランジスタ部品、ダイオード部品、バイリスタ、サイリスタ、半導体IC部品等が挙げられる。

本発明の電子部品、電子部品用封止剤および封止方法は、電子素子の封止にかぎらず、電子素子間の封止であってもよいし、電子部品の1部の封止であっても電子部品全体の封止であってもよい。

本発明の電子部品の1例として発光または受光装置の好適実施例を第1図に示す。

以下の説明は、電子部品の1例として発光または受光装置を用いて代表的に説明する。

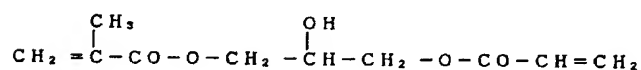
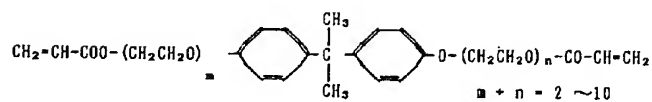
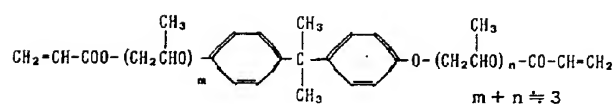
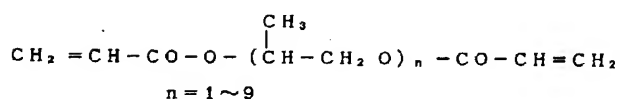
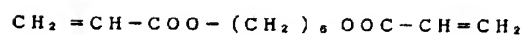
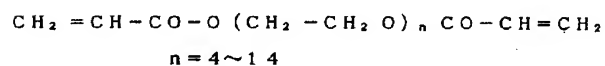
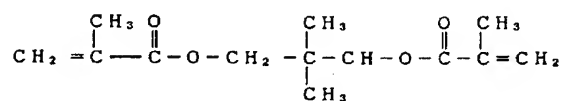
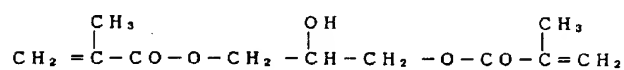
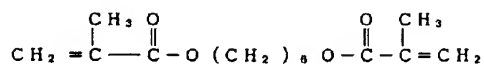
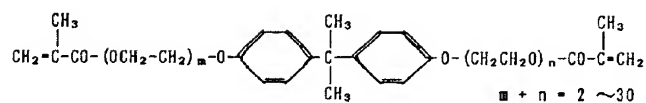
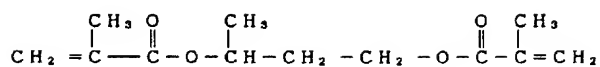
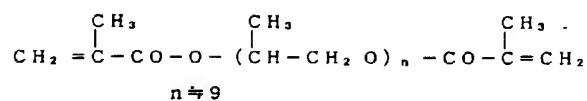
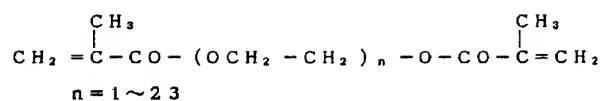
発光または受光装置1は、ダイオード(例えば発光ダイオードあるいは紫外線発光ダイオー

合体で封止されていることに特徴があり、具体的にはシ(メタ)アクリル系化合物を必須成分として含むモノマーまたはオリゴマーまたはこれらの混合物を含有する重合可能な液状物(以下封止剤Aという)の重合体で封止されていることに特徴がある。

本発明の発光または受光装置を封止する重合体の重合前の状態である封止剤(A)は、シ(メタ)アクリル系化合物を必須成分として含むモノマーまたはオリゴマーまたはこれらの混合物を含む重合可能な液状物である。

本発明に用いられるシ(メタ)アクリル系化合物としては、ジアクリル系化合物、ジメタアクリル系化合物があり、特に制限はないが、下記の構造式で示されるシ(メタ)アクリレートが好適に用いられる。

以下の例では、ジアクリル系化合物あるいはジメタアクリル系化合物のいずれかで表示するが、対応する他方、も含まれる。



好ましくは、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートが用いられる。

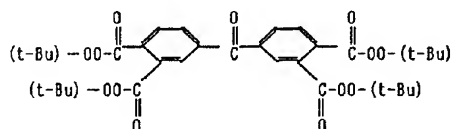
重合可能な液状物には生成する重合体の物性を損なわない程度に他のモノマー、他の充填剤を加えることができる。例えば重合体基準で20重量%以下までの割合で、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールペンタメタクリレートなどの多官能(メタ)アクリレート、30重量%までの割合で、ビスアリル系化合物、酢酸ビニル、スチレンなどのビニル化合物、あるいは無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、または10重量%までの割合でビニルトリエトキシシランのようなシランカップリング剤を加えることもできる。

本発明では封止剤(A)に重合開始剤(B)を含有させてもよい。

封止剤(A)を重合する際用いられる重合開始剤(B)としては、光重合開始剤、熱重合開始剤、光・熱併用重合開始剤またはこれらの組

ラジカル開始剤が挙げられる。

光・熱併用重合開始剤としては、例えば下記式、



の化合物が挙げられる。

封止剤(A)を重合する際用いられる重合開始剤(B)の使用量は、封止剤(A)に対して、0.01~10wt%、好ましくは0.1~3wt%とする。

封止剤(A)は、必要により半硬化状態(Bステージ)で用いることもよい。

封止剤(A)を用いて発光または受光素子等の電子部品を封止する方法は、特に限定されないが、下記の封止方法を用いるのが好ましい。

① 封止剤(A)の表面を、酸素濃度1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましく

合せ等いかなるものを用いてもよい。

光重合開始剤には、光重合開始剤の他、電子線、放射線重合開始剤等がある。

光重合開始剤としては、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンが挙げられる。

熱重合開始剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジセカンダリブチルパーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、過安息香酸第3ブチル等のパーオキシジカーボネート類、ベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ペルオキシ安息香酸-t-ブチル、過酸化ラウロイル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、メチルエチルケトンペルオキシド、ジアシルパーオキシド類等の有機過酸化物、無機過酸化物および、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスメチルイソバレロニトリル等の

は0.01%以下の不活性ガス雰囲気と接触させて重合する。

ラジカル重合開始剤を用いて封止剤(A)を重合させる場合、封止剤(A)が空気と接触していると、酸素によって活性なラジカルが消費されるため、重合物の空気との接触面は分子量が上がらず粘調な液体ないしゲルにとどまることがある。

重合を均一に完結させ表面の硬度を鉛筆硬度で2B以上に、好ましくはHB以上とするためには、重合を行う雰囲気中の酸素濃度が1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.01%以下の窒素、アルゴン等の不活性ガスを使用する。

② モールド中の封止剤(A)の表面を、封止剤(A)との溶解性が小さく、封止剤(A)より小さな密度を有する液状物(C)でおおって重合する。

液状物(C)は、封止剤(A)との溶解性が小さく、かつ封止剤(A)の密度より小さな密

度を有する液状物であればいかなるものでもよい。

液状物(C)の密度は、好ましくは $0.7 \sim 1 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.8 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ とするのがよい。

上記①と同様の理由で、封止剤(A)中のラジカルの消費をおさえることができる。

液状物(C)は、例えば水であり、開放部分をシールして酸素を遮断する。水は蒸気圧が高いため、比較的低い温度で重合させる場合に通している。

また、低分子量の液状合成炭化水素重合体や、鉱油等の液状炭化水素混合物であってもよい。

合成炭化水素重合体としては、ポリデセン-1等のポリ( $\alpha$ -オレフィン)油、アルキルベンゼン等のアルキル芳香族油、ポリブテン油、(液状ポリブテン)ポリヘキセン、2,4-ジシクロヘキシル-2-メチルペンタン油等のアルキルナフテン油、及びエチレン-プロピレン

ン等の有機溶媒で容易に除去できる。

③上記①と②の封止方法を併用する。

モールド中の封止剤(A)の表面を上記液状物(C)でおおい、さらにその上を酸素濃度1%以下の不活性ガス雰囲気でおおって重合する。

このようにして①と②の封止方法を併用すると、より好ましい結果が得られる。

重合は、重合開始剤に応じて、種々の条件で重合させることができる。熱重合では、形状、大きさによって異なるが、例えば加熱槽に入れて $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \sim 7.2$ 時間、好ましくは $1 \sim 10$ 時間、加熱するのが良い。光重合では、例えば $60 \text{ W/cm}^2 \sim 150 \text{ W/cm}^2$ の高圧水銀灯下で $1 \sim 2$ 時間、好ましくは $3 \sim 30$ 分、 $40 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 100^\circ\text{C}$ の条件で重合するのが良い。

ランダム共重合油等のエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体油等が使用される。

これらの中で分子量が500以上、好ましくは $1000 \sim 10000$ のものが好ましい。

さらに数平均分子量( $M_n$ )が $500 \sim 5000$ 、特に $1500 \sim 3000$ のエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体油が好ましい。

また、本発明ではエチレン成分単位 $30 \sim 70$ モル%および $\alpha$ -オレフィン成分単位 $30 \sim 70$ モル%からなり、数平均分子量( $M_n$ )が $1000 \sim 5000$ の範囲にあり、Q値(重量平均分子量/数平均分子量)が3以下である液状低分子エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が特に好ましい。

液状物(C)に、液状ポリオレフィン等を用いると、液状物自体も離型効果を発揮するので離型が極めて容易となる。重合後には、液状ポリオレフィンは、ヘキサン、灯油、トリクレ

#### <実施例>

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

##### (実施例1)

内径5mm、深さ10mmのポリプロピレン製モールドに、GaAlAs系発光ダイオード付リードフレームをセットし、モールド中に、封止剤(A)-Iとして下記組成物を均一に混合した液体を充填し、これを真空オーブンに入れ、オーブン内をアルゴンガスで置換した後、 $40^\circ\text{C}$ より $90^\circ\text{C}$ まで段階的に昇温し、7時間で重合を完了させた。

##### (A)-I

①テトラエチレングリコールジメタクリレート

100重量部

②ジイソプロピルパーオキシジカーボネート

0.5重量部

##### (実施例2)

内径5mm、深さ10mmのTPX製モールドに発光ダイオード付リードフレームを、第2図に

示す配置と、同様にセットし、モールド中に、封止剤(A) - IIとして、下記組成物を注入し、更にこの上に液状エチレン・プロピレン共重合体(M<sub>n</sub> 2500、Q値2.0、比重0.846)で約2mmの厚さで覆った。これをエアオープンに入れ40℃より90℃まで段階的に昇温し7時間で重合を完了させた。

(A) - II

① テトラエチレングリコールジメタクリレート  
100重量部

② ジイソプロピルパーオキシジカーボネート  
0.1重量部

(実施例3)

実施例2と同様にして、ただし封止剤を(A) - IIにかえて(A) - IIIを使用し、実施例2と同様に7時間で重合を完了させた。

(A) - III

① ジエチレングリコールジメタクリレート  
100重量部

× 手でつかんで離型できない。

(2) 透明性

目視 ○ … 良

◎ … 優

比較例のみ、発光ダイオード用シリコン系離型剤を使用して離型したものを評価した。実施例は離型剤を使用しなかった。

べつに、封止剤(A) - I、(A) - II、(A) - IIIを3.0mm厚の板材に、それぞれ実施例1～3および比較例1に示したと同様の方法で重合し、分光光度計により光線透過率を測定した。

光線透過率の測定：日立自記分光光度計  
(日立製作所製U-3400型)

(3) 耐候性試験 ⑤

促進耐候試験機(岩崎電気株式会社製、SUV-W II型)により下記条件で光照射した。

紫外線強度 100mW/cm<sup>2</sup>、

ブラックパネル温度 63℃

② ジイソプロピルパーオキシジメタクリレート

0.1重量部

(比較例1)

内径5mm、深さ10mmのTPX<sup>®</sup>製モールドに発光ダイオード付リードフレームを第1図に示す配置と同様にセットし、モールド中に発光ダイオード封止グレードの主剤ベルノックスXN-1886-3、100部と硬化剤ベルキニアXV-2263、110部(日本ベルノックス社製)からなるエポキシ樹脂を注入し、120℃で8時間反応させ、更に10時間後硬化を行い、硬化を完了させた。

以上の実施例および比較例で得られた発光または受光装置を下記のように評価し、結果を表1に示した。

(1) 離型性

離型剤を使用せず、モールドから離型して評価した。

◎ 極めて容易に離型する。

○ 手でつかんで離型する。

相対湿度 50～70%(ブラックパネル温度63℃)、

照射時間8時間、結露時間4時間を1サイクルとして合計48時間照射した。

耐候性試験 ⑤

促進耐候試験機(スガ試験機株式会社製WEL-6X-HC-BEC型)

光源 6.0kW キセノンランプ

ブラックパネル温度 63℃

相対湿度 50%

照射時間200分(降雨時間18分を含む)を1サイクルとして合計100時間照射した。

耐候試験として、上記の促進耐候試験前後の光線透過率、光パワーを測定した。

(4) 表面硬度

封止体断面をJIS-K5401に準じた方法で測定した。



## &lt; 発明の効果 &gt;

本発明の電子部品、例えば、発光または受光装置は、特定の重合体で封止されているので、耐候性、耐薬品性に優れ、硬度が高く、透明性等の光学特性が優れている。

本発明の電子部品は、特定の重合体で封止されているので、封止樹脂中の塩素による障害が実質的におこらず、耐薬品性に優れ、硬度が高い。

本発明の封止剤は、上記特性を有する電子部品に用いられ、さらに硬化時間が短く、硬化後の離型性もよい。

本発明の液状物を用いる封止方法は、表面硬度の高い電子部品の樹脂封止部が得られるうえに、液状物が離型効果を持つので、離型が極めて容易である。

本発明の酸素濃度1%以下の不活性ガス雰囲気を用いる封止方法は、雰囲気ガスが安価に得られ、コスト低減された表面硬度の高い樹脂封止部をもつ電子部品が得られる。

表 1

	実施例			比較例
	(1)	(2)	(3)	(1)
離 型 性	○	○	○	×
透 明 性	◎	◎	◎	○
重 合 時 間 (hr)	7	7	7	18
耐 候 試 験 ④ (1) 光線透過率 (%)				
テスト前				
760nm	91	91	92	84
620nm	91	91	92	81
400nm	89	89	89	69
テスト後				
760nm	91	91	92	83
620nm	91	91	92	78
400nm	83	83	84	33
耐 候 試 験 ⑤ (2) 光パワー (mw)				
テスト前	—	2.3	—	2.3
テスト後	—	2.3	—	2.0
表 面 硬 度	4 H	4 H	4 H	3 H

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、発光または受光装置を示す縦断面図である。

第2図は、封止方法を説明する縦断面図である。

## 符号の説明

- 1 … 発光または受光装置、
- 2 … モールド
- 3 … 重合体、
- 4 … 素子、
- 5 … ボンディングワイヤ、
- 6 … リードフレーム、
- 7 … ダイボンディング用電極、
- 8 … 液状物、
- 13 … 封止剤

FIG.1

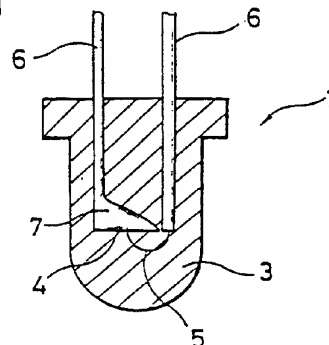
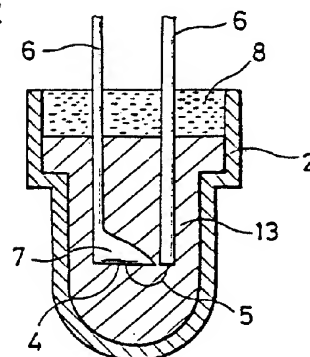


FIG.2



特許出願人 三井石油化学工業株式会社  
 代理人 弁理士 渡 辺 望 穂  
 同 弁理士 三 和 晴 子

第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>			識別記号	庁内整理番号
C	08	F	MRN	7445-4 J.
			MR S	7445-4 J
H	01	B	A	6969-5 G
H	01	L		
//	C	09	P D V	7038-4 J
	H	01	M	7303-5 E
				7303-5 E
	H	01	F	7924-5 E